

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241474

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

---

(51)Int.Cl.

C08G 59/68

C07C381/12

C08F 2/50

C08G 65/18

---

(21)Application number : 2001-318270

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.2001

(72)Inventor : TANIGUCHI NOBUO

---

(30)Priority

Priority number : 2000377849 Priority date : 12.12.2000 Priority country : JP

---

(54) PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION CONTAINING AROMATIC SULFONIUM COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photo-cation-curable resin composition excellent in transparency and storage stability, and generating no benzene from a photo-cationic-polymerization initiator component, even when the cured film obtained by photo- irradiation is heat treated further.

SOLUTION: This photo-cation-curable resin composition is obtained by compounding a cationically polymerizable compound with a photo-cationic- polymerization initiator which is a synthesized triallyl sulfonium salt having a specific structure wherein all the benzene rings in the structure are directly bonded to carbon atoms as substituents.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-241474  
(P2002-241474A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002. 8. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 G 59/68		C 0 8 G 59/68	4 H 0 0 6
C 0 7 C 381/12		C 0 7 C 381/12	4 J 0 0 6
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	4 J 0 1 1
C 0 8 G 65/18		C 0 8 G 65/18	4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-318270 (P2001-318270)  
(22) 出願日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-377849 (P2000-377849)  
(32) 優先日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086  
日本化薬株式会社  
東京都千代田区富士見1丁目11番2号  
(72) 発明者 谷口 信雄  
東京都北区志茂3-17-2-402

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族スルホニウム化合物を含有する光硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

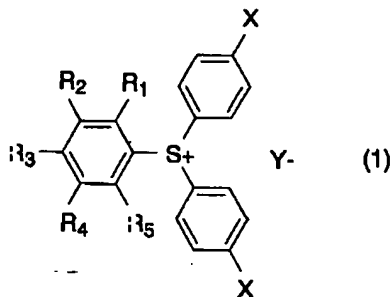
【課題】 透明性および保存安定性に優れ、光照射して得られた硬化膜をさらに加熱処理しても、硬化物の光カチオン重合開始剤成分からベンゼンを発生することのない光カチオン硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 構造中のすべてのベンゼン環が置換基として炭素原子と直接結合していることを特徴とした特定の構造を有するトリアリルスルホニウム塩を合成し、これを光カチオン重合開始剤としてカチオン重合性化合物に配合し、光カチオン硬化性樹脂組成物とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)

【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ水素原子、 $C_2 \sim C_{18}$ の直鎖または分岐状のアルキル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ベンジル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基またはシアノ基からなる群から選ばれるいずれかの置換基を表し、 $X$ は $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖または分岐状のアルキル基、トリフルオロメチル基またはペンタフルオロエチル基からなる群から選ばれるいずれかの置換基を表し、 $Y$ は1価のアニオンになりうる原子団を表す。ただし、 $R_1 \sim R_5$ のすべてが同時に水素原子を表すことはない。)で表されるトリアリルスルホニウム化合物であることを特徴とする光カチオン重合開始剤(A)と、1種または2種以上のカチオン重合性化合物(B)を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】式(1)において、 $R_1 \sim R_5$ のいずれか1つがトリフルオロメチル基であり、 $X$ が $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐状のアルキル基、トリフルオロメチル基またはペンタフルオロエチル基からなる群から選ばれるいずれかの置換基である光カチオン重合開始剤(A)を含有することを特徴とする請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】式(1)において、 $Y^-$ で表されるアニオン部が $SbF_6^-$ または $PF_6^-$ である光カチオン重合開始剤(A)を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】前記1種または2種以上のカチオン重合性化合物(B)のうち、少なくとも1種が1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項5】光カチオン重合開始剤(A)の添加量が、前記1種または2種以上のカチオン重合性化合物(B)に対して0.1~10重量%であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項6】請求項1ないし5のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トリアリルスルホニウム化合物である光カチオン重合開始剤(A)、およびこれと1種または2種以上のカチオン重合性化合物(B)を含有する光硬化性樹脂組成物、さらにはこの光硬化性樹脂組成物に活性エネルギー線を照射することによって得られる硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】光硬化性樹脂組成物は、印刷インキ、塗料、コーティング、液状レジストインキ等の分野において、省エネルギー、省スペース、無公害性等の要請から盛んに研究され、工業的に使用されており、これらのうちの大部分が不飽和二重結合の光ラジカル重合反応を利用したものである。また最近、エポキシ樹脂に光カチオン重合開始剤を含有させて、光カチオン重合させる方法の工業的な応用が検討されてきている。エポキシ樹脂等のカチオン重合性物質を紫外線や電子線等の活性エネルギー線を照射することにより光カチオン重合する方法は、アクリル酸エステル化合物等を活性エネルギー線の照射により光ラジカル重合する方法に比べ、硬化収縮が小さいことや硬化の際に酸素の影響を受けないこと等、光ラジカル重合で硬化する方法と比較した場合に有利である種々の特徴を有している。カチオン重合性物質を紫外線や電子線等の活性エネルギー線を照射することにより光カチオン重合させる場合、活性エネルギー線の照射によって酸を発生する光カチオン重合開始剤を配合する。光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレノニウム塩等で代表されるオニウム塩類および金属アレーン錯体がすでに知られており、これらをカチオン重合性物質と混合して活性エネルギー線を照射すると、活性エネルギー線の照射によって発生したブレンステッド酸あるいはルイス酸がカチオン重合性物質に作用して重合を誘発することが、米国特許第4069054号、同第4450360号、同第4576999号、同第4640967号、カナダ国特許第1274646号および欧州特許第203829号において報告されており、またAdvances in Polymer Science 62, Initiators-Polymer Reactions-Optical Activity, p1~p48, Springer-Verlag (1984)、最新UV硬化技術、技術情報協会編、p29(1991年)等において報告されている。特に、産業上有用な光カチオン重合開始剤としては、いくつかのトリアリルスルホニウム塩が上市されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、光カチオン硬化性樹脂組成物は、一般にアクリル酸エステル化合物等を含有する光ラジカル硬化性樹脂組成物に比べて

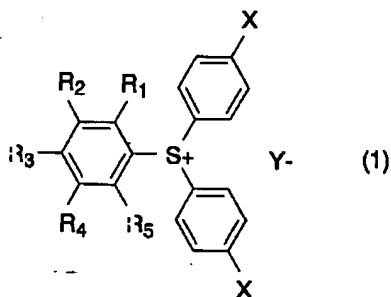
硬化速度が遅く、市場からはより硬化性の優れた光カチオン硬化性樹脂組成物が求められている。硬化速度の向上しない理由としては、光カチオン重合開始剤そのものがカチオン重合性化合物に対して溶解性の悪いことが挙げられる。市場で入手可能なトリアリルスルホニウム塩を基本構造とした光カチオン重合開始剤の場合は、例えばフェニルチオ基やスルホニウムカチオンとなっている硫黄原子に結合しているフェニル基等のような、構造中に硫黄原子と結合した置換基しかもたないベンゼン環を有している。このような構造中に硫黄原子との結合のみの置換基しかもたないベンゼン環を有する場合は、カチオン重合性化合物に対する光カチオン重合開始剤そのものの溶解性は低下する傾向にある。そのため、カチオン重合性化合物に配合して暗所で長期間保存しておく、光カチオン重合開始剤成分による結晶化物が発生して沈殿するなど、保存安定性が悪いことがある。また、構造中に硫黄原子と直接結合した置換基しかもたないベンゼン環を有している光カチオン重合開始剤を含有する樹脂組成物に活性エネルギー線を照射して硬化したり、また活性エネルギー線を照射した後、充分な硬化膜を得るために加熱処理を施したりした場合、光カチオン重合開始剤の構造中の比較的結合の弱い炭素原子と硫黄原子の結合が切れることにより、ベンゼンが遊離する可能性がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、構造中のすべてのベンゼン環が置換基として炭素原子と直接結合していることを特徴とするトリアリルスルホニウム塩を合成し、これを光カチオン重合開始剤として用い、カチオン重合性化合物に対する光カチオン重合開始剤そのものの溶解性を向上させることによって、透明性、保存安定性および紫外線等の活性エネルギー線照射による硬化性に優れ、さらには得られた硬化膜を加熱処理しても、硬化物の光カチオン重合開始剤成分からベンゼンを発生することのない光カチオン硬化性樹脂組成物を得ることに成功した。すなわち、本発明は、〔1〕下記式(1)

【0005】

〔化2〕



【0006】(式中、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ水素原子、 $C_2 \sim C_{18}$ の直鎖または分岐状のアルキル基、トリフルオ

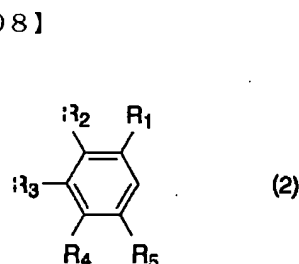
ロメチル基、ペンタフルオロエチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ベンジル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基またはシアノ基からなる群から選ばれるいずれかの置換基を表し、Xは $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖または分岐状のアルキル基、トリフルオロメチル基またはペンタフルオロエチル基からなる群から選ばれるいずれかの置換基を表し、Yは1価のアニオンになりうる原子団を表す。ただし、 $R_1 \sim R_5$ のすべてが同時に水素原子を表すことはない。)で表されるトリアリルスルホニウム化合物であることを特徴とする光カチオン重合開始剤(A)と、1種または2種以上のカチオン重合性化合物(B)を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物、〔2〕式(1)において、 $R_1 \sim R_5$ のいずれか1つがトリフルオロメチル基であり、Xが $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐状のアルキル基、トリフルオロメチル基またはペンタフルオロエチル基からなる群から選ばれるいずれかの置換基である光カチオン重合開始剤(A)を含有することを特徴とする〔1〕に記載の光硬化性樹脂組成物、〔3〕式(1)において、Yで表されるアニオン部が $SbF_6^-$ または $PF_6^-$ である光カチオン重合開始剤(A)を含有することを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の光硬化性樹脂組成物、〔4〕前記1種または2種以上のカチオン重合性化合物(B)のうち、少なくとも1種が1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物であることを特徴とする〔1〕ないし〔3〕のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物、〔5〕光カチオン重合開始剤(A)の添加量が、前記1種または2種以上のカチオン重合性化合物(B)に対して0.1~10重量%であることを特徴とする〔1〕ないし〔4〕のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物、〔6〕〔1〕ないし〔5〕のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物、に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の前記式(1)で表される光カチオン重合開始剤(A)は、前記式(1)のカチオン部を有する化合物とアニオン部のアルカリ金属塩を反応させ得ることができる。前記式(1)のカチオン部を有する化合物は、下記式(2)で表されるベンゼン誘導体

【0008】

〔化3〕



【0009】(式中、 $R_1 \sim R_5$ は式(1)におけるのと同じ意味を表す。)とジフェニルスルホキシド誘導体を

用いて、公知のトリアリルスルホニウム塩を生成する反応、例えば特開平7-82244号公報や特開平7-82245号公報に記載された方法を利用して合成することができる。

【0010】ここで用いられる前記式(2)で表されるベンゼン誘導体において、 $C_2 \sim C_{18}$ の直鎖または分岐状のアルキル基の具体例としては、例えば、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*n*-ラウリル基、イソラウリル基、*n*-ステアリル基、イソステアリル基等が挙げられ、その中でも分子量の観点から炭素数1~4のアルキル基が好ましい。ただし、溶解させるカチオン重合性化合物によっては炭素数5以上のアルキル基が好ましいことがある。

【0011】反応に用いられる前記式(2)で表されるベンゼン誘導体の具体例としては、例えば、エチルベンゼン、*o*-ジエチルベンゼン、*m*-ジエチルベンゼン、*p*-ジエチルベンゼン、1,2,3-トリエチルベンゼン、1,2,4-トリエチルベンゼン、1,2,3,5-テトラエチルベンゼン、1,2,4,5-テトラエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、*n*-ペンチルベンゼン、イソペンチルベンゼン、*n*-ヘキシルベンゼン、イソヘキシルベンゼン、*n*-ヘプチルベンゼン、イソヘプチルベンゼン、*n*-オクチルベンゼン、イソオクチルベンゼン、2-エチルヘキシルベンゼン、*n*-デシルベンゼン、イソデシルベンゼン、*n*-ラウリルベンゼン、イソラウリルベンゼン、*n*-ステアリルベンゼン、イソステアリルベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペンタフルオロエチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルフェニルメタン、ジフェニルメタン、(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、(2-メトキシエチル)ベンゼン、(2-エトキシエチル)ベンゼン、ベンゾニトリル等を挙げることができる。

【0012】前記式(2)で表される化合物と反応させるジフェニルスルホキシド化合物における置換基(式(1)のX)のうち、炭素数1~18の直鎖または分岐状のアルキル基としては、メチル基および前記 $R_1 \sim R_5$ と同様なものが挙げられ、その中でも分子量の観点から炭素数1~4のアルキル基が好ましい。ただし、溶解させるカチオン重合性化合物によっては炭素数5以上のアルキル基が好ましいこともある。

【0013】前記式(2)で表される化合物と反応させるときに用いられるジフェニルスルホキシド化合物の具体例としては、例えば、4,4'-ジメチルジフェニルス

ルホキシド、4,4'-ジエチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ*n*-プロピルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジイソプロピルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ*n*-ブチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジイソブチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ*tert*-ブチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ*n*-ペンチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジイソペンチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ*n*-ヘキシルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジイソヘキシルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ*n*-ヘプチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジイソヘプチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ*n*-オクチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジイソオクチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ(2-エチルヘキシル)ジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ*n*-デシルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジイソデシルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ*n*-ラウリルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジイソラウリルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ*n*-ステアリルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジイソステアリルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ(トリフルオロメチル)ジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ(ペンタフルオロエチル)ジフェニルスルホキシド等を挙げることができる。

【0014】前記式(2)で表される化合物とジフェニルスルホキシド化合物との反応は、酸溶媒中で縮合剤を用いて行う。用いられる酸溶媒の具体例としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等を挙げることができる。用いられる縮合剤の具体例としては、例えば、五酸化リン、無水酢酸、ポリリン酸、濃硫酸等を挙げることができる。酸溶媒の使用量は、縮合剤1重量部に対して通常1~10部用いるのが好ましく、より好ましくは5~10部である。また縮合剤の使用量は、ジフェニルスルホキシド化合物1モルに対して通常0.5~10.0モルとするのが好ましく、より好ましくは0.9~1.5モルである。反応温度は通常10~100℃とするのが好ましく、より好ましくは20~60℃である。また反応時間は通常0.5~60時間とするのが好ましく、より好ましくは2~6時間である。

【0015】本発明の光カチオン重合開始剤(A)は、縮合反応終了後、得られた縮合反応液を水にあげて希釈し、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムあるいは炭酸カリウム等のアルカリ性のアルカリ金属塩をそのままか、または水溶液として用いてpHを5~7に調整し、前記式(1)におけるY-をアニオン部とするアルカリ金属塩と反応させて塩交換して得ることができる。塩交換は縮合反応液をアルカリ金属塩の水溶液に滴下してもよく、あるいは縮合反応液を必要によ

りさらに水で希釈してこれにアルカリ金属塩の固体を添加してもよい。

【0016】塩交換のときに用いるアルカリ金属塩の具体例としては、例えば、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{NaSbF}_6$ 、 $\text{KSbF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_5\text{OH}$ 、 $\text{NaSbF}_5\text{OH}$ 、 $\text{KSbF}_5\text{OH}$ 、 $\text{LiSbF}_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{KSbF}_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{KAsF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_5\text{OH}$ 、 $\text{NaAsF}_5\text{OH}$ 、 $\text{KAsF}_5\text{OH}$ 、 $\text{LiAsF}_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaAsF}_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{KAsF}_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{LiPF}_5\text{OH}$ 、 $\text{NaPF}_5\text{OH}$ 、 $\text{KPF}_5\text{OH}$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaPF}_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{KPF}_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{KBF}_4$ 、 $\text{LiSbCl}_6$ 、 $\text{NaSbCl}_6$ 、 $\text{KSbCl}_6$ 、 $\text{LiAsCl}_6$ 、 $\text{NaAsCl}_6$ 、 $\text{KAsCl}_6$ 、 $\text{LiPCl}_6$ 、 $\text{NaPCl}_6$ 、 $\text{KPCl}_6$ 、 $\text{LiBCl}_4$ 、 $\text{NaBCl}_4$ 、 $\text{KBCl}_4$ 、 $\text{LiSbBr}_6$ 、 $\text{NaSbBr}_6$ 、 $\text{KSbBr}_6$ 、 $\text{LiAsBr}_6$ 、 $\text{NaAsBr}_6$ 、 $\text{KAsBr}_6$ 、 $\text{LiPBr}_6$ 、 $\text{NaPBr}_6$ 、 $\text{KPBBr}_6$ 、 $\text{LiBBr}_4$ 、 $\text{NaBBr}_4$ 、 $\text{KBBr}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ 、 $p$ -トルエンスルホン酸リチウム、 $p$ -トルエンスルホン酸ナトリウム、 $p$ -トルエンスルホン酸カリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸カリウム、テトラキス(4-フルオロフェニル)ホウ酸リチウム、テトラキス(4-フルオロフェニル)ホウ酸ナトリウム、テトラキス(4-フルオロフェニル)ホウ酸カリウム等を挙げることができる。これらのアルカリ金属塩の中で、光カチオン重合開始剤の硬化性能をより重視する場合は価格面や入手しやすさからみた場合は $\text{KSbF}_6$ が好ましく、また安全性をより重視する場合は $\text{KPF}_6$ が好ましい。前記式(2)で表されるベンゼン誘導体とジフェニルスルホキシド誘導体の縮合反応液を前記アルカリ金属塩の水溶液に滴下するときの水溶液の温度は通常0～80℃がこのましく、より好ましくは10～40℃である。またアルカリ金属塩の水溶液の濃度は通常1～30重量%が好ましく、より好ましくは5～10重量%である。なお、アルカリ金属塩の水溶液の量は、容積比で縮合反応液の0.5～30倍であることが好ましく、2～5倍であることがより好ましい。滴下終了後、1時間程度撹拌を行い、ろ過して水洗し、乾燥することにより前記式(1)で表される本発明の光カチオン重合開始剤(A)を得ることができる。

【0017】このようにして得られる本発明の光カチオン重合開始剤(A)の具体的な例としては、例えば、六フッ化アンチモン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、四フッ化ホウ酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホ

ニウム、過塩素酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、メタンスルホン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、テトラキス(4-フルオロフェニル)ホウ酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(4-イソプロピルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4-イソプロピルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、四フッ化ホウ酸(4-イソプロピルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(4-イソプロピルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸(4-イソプロピルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(4- $n$ -ブチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4- $n$ -ブチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、四フッ化ホウ酸(4- $n$ -ブチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(4- $n$ -ブチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸(4- $n$ -ブチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸(4- $n$ -ブチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(4- $n$ -ヘキシルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4- $n$ -ヘキシルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、四フッ化ホウ酸(4- $n$ -ヘキシルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(4- $n$ -ヘキシルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸(4- $n$ -ヘキシルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(4- $n$ -オクチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4- $n$ -オクチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(4- $n$ -オクチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(4-(2-エチルヘキシル)フェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4-(2-エチルヘキシル)フェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(4-(2-エチルヘキシル)フェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(4- $n$ -ラウリルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4- $n$ -ラウリルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、トリフル

オロメタンスルホン酸（４-*n*-ラウリルフェニル）ジ  
 （４-トルイル）スルホニウム、六フッ化アンチモン酸  
 （４-*n*-ステアリルフェニル）ジ（４-トルイル）ス  
 ルホニウム、六フッ化リン酸（４-*n*-ステアリルフェ  
 ニル）ジ（４-トルイル）スルホニウム、トリフルオロ  
 メタンスルホン酸（４-*n*-ステアリルフェニル）ジ  
 （４-トルイル）スルホニウム、六フッ化アンチモン酸  
 （３-トリフルオロメチルフェニル）ジ（４-トルイ  
 ル）スルホニウム、六フッ化リン酸（３-トリフルオロ  
 メチルフェニル）ジ（４-トルイル）スルホニウム、四  
 フッ化ホウ酸（３-トリフルオロメチルフェニル）ジ  
 （４-トルイル）スルホニウム、過塩素酸（３-トリフ  
 ルオロメチルフェニル）ジ（４-トルイル）スルホニウ  
 ム、トリフルオロメタンスルホン酸（３-トリフルオロ  
 メチルフェニル）ジ（４-トルイル）スルホニウム、メ  
 タンスルホン酸（３-トリフルオロメチルフェニル）ジ  
 （４-トルイル）スルホニウム、*p*-トルエンスルホン  
 酸（３-トリフルオロメチルフェニル）ジ（４-トルイ  
 ル）スルホニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェ  
 ニル）ホウ酸（３-トリフルオロメチルフェニル）ジ（４  
 -トルイル）スルホニウム、テトラキス（４-フルオロ  
 フェニル）ホウ酸（３-トリフルオロメチルフェニル）  
 ジ（４-トルイル）スルホニウム、六フッ化アンチモン  
 酸（３-ペンタフルオロエチルフェニル）ジ（４-トルイ  
 ル）スルホニウム、六フッ化リン酸（３-ペンタフル  
 オロエチルフェニル）ジ（４-トルイル）スルホニウ  
 ム、四フッ化ホウ酸（３-ペンタフルオロエチルフェ  
 ニル）ジ（４-トルイル）スルホニウム、トリフルオロメ  
 タンスルホン酸（３-ペンタフルオロエチルフェニル）  
 ジ（４-トルイル）スルホニウム、テトラキス（ペンタ  
 フルオロフェニル）ホウ酸（３-ペンタフルオロエチル  
 フェニル）ジ（４-トルイル）スルホニウム、テトラキ  
 ス（４-フルオロフェニル）ホウ酸（３-ペンタフルオ  
 ロエチルフェニル）ジ（４-トルイル）スルホニウム、  
 六フッ化アンチモン酸（４-シクロヘキシルフェニル）  
 ジ（４-トルイル）スルホニウム、六フッ化リン酸（４  
 -シクロヘキシルフェニル）ジ（４-トルイル）スルホ  
 ニウム、六フッ化アンチモン酸（４-シクロヘキシルメ  
 チルフェニル）ジ（４-トルイル）スルホニウム、六フ  
 ッ化リン酸（４-シクロヘキシルメチルフェニル）ジ  
 （４-トルイル）スルホニウム、六フッ化アンチモン酸  
 （４-ベンジルフェニル）ジ（４-トルイル）スルホニ  
 ム、六フッ化リン酸（４-ベンジルフェニル）ジ（４  
 -トルイル）スルホニウム、六フッ化アンチモン酸（４  
 -（２-ヒドロキシエチル）フェニル）ジ（４-トルイ  
 ル）スルホニウム、六フッ化リン酸（４-（２-ヒドロ  
 キシエチル）フェニル）ジ（４-トルイル）スルホニウ  
 ム、六フッ化アンチモン酸（４-（２-メトキシエチ  
 ル）フェニル）ジ（４-トルイル）スルホニウム、六フ  
 ッ化リン酸（４-（２-メトキシエチル）フェニル）ジ

(４-トルイル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(４-(２-エトキシエチル)フェニル)ジ(４-トルイル)スルホニウム、六フッ化リン酸(４-(２-エトキシエチル)フェニル)ジ(４-トルイル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(４-シアノフェニル)ジ(４-トルイル)スルホニウム、六フッ化リン酸(４-シアノフェニル)ジ(４-トルイル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸トリ(４-エチルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸トリ(４-エチルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(４-n-ブチルフェニル)ジ(４-エチルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸(４-n-ブチルフェニル)ジ(４-エチルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(４-エチルフェニル)４-n-オクチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(４-エチルフェニル)４-n-オクチルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(４-エチルフェニル)４-n-ラウリルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(４-エチルフェニル)４-n-ラウリルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(４-エチルフェニル)４-n-ステアリルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(４-エチルフェニル)４-n-ステアリルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(４-エチルフェニル)３-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(４-エチルフェニル)３-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(４-エチルフェニル)３-ペンタフルオロエチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(４-エチルフェニル)３-ペンタフルオロエチルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(４-エチルフェニル)４-(２-メトキシエチル)フェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(４-エチルフェニル)４-(２-メトキシエチル)フェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(４-エチルフェニル)４-シアノフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(４-エチルフェニル)４-シアノフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(４-イソプロピルフェニル)４-トルイルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(４-イソプロピルフェニル)４-トルイルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸(３-トリフルオロメチルフェニル)ジ(４-イソプロピルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸(３-トリフルオロメチルフェニル)ジ(４-イソプロピルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸トリ(４-n-ブチルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸トリ(４-n-ブチルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(４-n-ブチルフェニル)３-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(４-n-ブチルフェニル)３-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸トリ(４-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸



リ(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(4-tert-ブチルフェニル)4-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(4-tert-ブチルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(4-n-ヘキシルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(4-n-ヘキシルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-n-オクチルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-n-オクチルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-n-ラウリルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-n-ラウリルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(4-n-ラウリルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(4-n-ラウリルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-n-ステアシルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-n-ステアシルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(4-n-ステアシルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(4-n-ステアシルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-ペンタフルオロエチルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸(4-エチルフェニル)ジ(4-ペンタフルオロエチルフェニル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(4-ペンタフルオロエチルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(4-ペンタフルオロエチルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジ(4-ペンタフルオロエチルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジ(4-ペンタフルオロ

エチルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム等を挙げることができる。

【0018】これら本発明の光カチオン重合開始剤(A)の中で好ましいものの例としては、例えば、六フッ化アンチモン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化リン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(4-n-ブチルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(4-n-ブチルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸ジ(4-tert-ブチルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化リン酸ジ(4-tert-ブチルフェニル)3-トリフルオロメチルフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホニウム、六フッ化リン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホニウム等を挙げることができる。

【0019】次に、本発明の光硬化性樹脂組成物について説明する。本発明の光硬化性樹脂組成物は、本発明の光カチオン重合開始剤(A)およびカチオン重合性化合物(B)を含有する。カチオン重合性化合物(B)としては、例えば、エポキシ基を有する化合物(a)、ビニル化合物(b)、ジシクロオルソエステル化合物(c)、スピロオルソカーボネート化合物(d)、オキセタン環を有する化合物(e)等を挙げることができる。これらは単独もしくは2種以上を併用して用いても差し支えない。(a)~(e)の中で、特に(a)のエポキシ基を有する化合物と(e)のオキセタン環を有する化合物が好んで使用される。

【0020】用いるエポキシ基を有する化合物(a)の具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノール、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-5,5-スビロ-3,4-エポキシシクロヘキサノール-メタジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0021】用いるビニル化合物(b)の具体例とし

では、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロルメチルスチレン等のスチレン類；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；アリルビニルエーテル、1-オクタヒドロナフチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル類；エチニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテル等のアルキニルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類；ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル等のアルキルジビニルエーテル類；1,4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、m-フェニレンビス（エチレングリコール）ジビニルエーテル等のアラルキルジビニルエーテル類；ハイドロキノンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテル等のアリールジビニルエーテル類等が挙げられる。

【0022】用いうるジシクロオルソエステル化合物(c)の具体例としては、例えば、1-フェニル-4-エチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン等が挙げられる。用いうるスピロオルソカーボネート化合物(d)の具体例としては、例えば、1,5,7,11-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、3,9-ジベンジル-1,5,7,11-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン等や1,4,6-トリオキサスピロ〔4,4〕ノナン、1,4,6-トリオキサスピロ〔4,5〕デカン等が挙げられ、オキセタン環を有する化合物(e)としては、例えば、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ビス（クロロメチル）オキセタン、2-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、レゾルシノールビス（3-メチル-3-オキセタニルエチル）エーテル、m-キシリレンビス（3-エチル-3-オキセタニルエチルエーテル）等を挙げることができる。なおこれらは、単独もしくは2種以上を併用して用いてもよい。

【0023】本発明の光硬化性樹脂組成物を構成する各成分の使用割合は、カチオン重合性化合物(B)100重量部に対して、光カチオン重合開始剤(A)は通常0.1~10重量部であることが好ましく、より好ましくは1~5重量部である。

【0024】本発明の光硬化性樹脂組成物には、さらに光増感剤を添加して配合することによって活性エネルギー線に対する感度を向上させることができ、より硬化速度の速い光硬化性樹脂組成物とすることができる。ここで用いうる光増感剤の具体例としては、例えば、ナフタ

レン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ナフタセン誘導体、クリセン誘導体、ペリレン誘導体、ペンタセン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントレン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントレン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、トリアリルメタン誘導体、フタロシアニン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、有機ルテニウム錯体等が挙げられ、その中でも好ましいものとしてはナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、クリセン誘導体、ペリレン誘導体、アクリジン誘導体を挙げることができ、それらの中でも特に炭素数1~4のアルキル基を置換基として有してもよい9,10-ジ（アルコキシアントラセン）誘導体あるいは9,10-ジ（アルコキシアルコキシ）アントラセン誘導体が好ましい。

【0025】炭素数1~4のアルキル基を置換基として有してもよい9,10-ジ（アルコキシアントラセン）誘導体あるいは9,10-ジ（アルコキシアルコキシ）アントラセン誘導体の具体例としては、例えば、9,10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2-tert-ブチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2-tert-ブチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジ（n-プロポキシ）アントラセン、2-エチル-9,10-ジ（n-プロポキシ）アントラセン、9,10-ジイソプロポキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジイソプロポキシアントラセン、9,10-ジ（2-メトキシエトキシ）アントラセン、2-エチル-9,10-ジ（2-メトキシエトキシ）アントラセン、2-tert-ブチル-9,10-ジ（2-メトキシエトキシ）アントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジ（2-メトキシエトキシ）アントラセン、9,10-ジ（n-ブトキシ）アントラセン、2-エチル-9,10-ジ（n-ブトキシ）アントラセン、9,10-ジ（2-エトキシエトキシ）アントラセン、2-エチル-9,10-ジ（2-エトキシエトキシ）アントラセン、9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2-tert-ブチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、9,10-ジ（2-カルボキシエトキシ）アントラセン、2-エチル-9,

10-ジ(2-カルボキシエトキシ)アントラセン等を挙げることができる。

【0026】本発明の光硬化性樹脂組成物には、さらに硬化性を損なわない範囲で希釈のための溶剤や消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、光安定剤、充填剤、静電防止剤、流動調整剤、カップリング剤等の各種添加剤を混合することができる。

【0027】本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で均一に混合することによって得ることができ、紫外線等の活性エネルギー線を照射して容易にその硬化物とすることができる。硬化は本発明の光硬化性樹脂組成物を通常0.01~1mm程度の厚さにした後、活性エネルギー線を照射する。適当な活性エネルギー線としては、光カチオン重合開始剤の分解を誘発するエネルギーを有するのであればいかなるものでもよいが、好ましくは高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、殺菌灯、レーザー光からなる2000~7000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギー、電子線、X線、紫外線等の光エネルギー線が挙げられる。活性エネルギー線の照射時間は、その強度にもよるが、通常は0.1~10秒程度で充分である。しかし膜厚が比較的厚い塗装膜については、それ以上の時間をかけるのが好ましい。活性エネルギー線照射後0.1~数分後には、ほとんどの光硬化性樹脂組成物は光カチオン重合および光ラジカル重合により硬化して指触乾燥するが、使用するカチオン重合性化合物(B)の種類および配合比によっては、活性エネルギー線照射時に光硬化性樹脂組成物を30~100℃程度に加熱することにより、重合反応を効果的に促進して、より硬化速度を向上させることが可能である。また活性エネルギー線を照射して得られた硬化物を、重合による硬化を完結させる目的で、さらに50~250℃に加熱処理することもできる。加熱処理する場合、光硬化性樹脂組成物を塗装する基材や得られる硬化物の耐熱性等を考慮し、100℃以上の高温で加熱処理する場合は、なるべく短時間で加熱処理を行う方が好ましい。

【0028】本発明の光硬化性樹脂組成物の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、インキ、レジスト、液状レジスト、接着剤、成形材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤、光学的造形用注型剤等を挙げることができ、例えばコーティング剤として適用できる基材としては金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等を挙げることができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例により、さらに具体的に説明する。ただし本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0030】光カチオン重合開始剤(A)の合成例  
実施例1: 100mlのセパラブルフラスコにメタンスルホン酸60.6gを入れ、攪拌しながらトリフルオロ

メチルベンゼン7.2gおよび4,4'-ジメチルジフェニルスルホキシド11.4gを加え、そのまま20℃で攪拌した。この混合物に無水酢酸9.2gを発熱に注意しながら滴下した。無水酢酸を全量滴下した後、10分程度そのまま攪拌してから昇温し、50~60℃で5時間攪拌した。反応液を20~25℃まで冷却後、1lのビーカーに入れた水350mlに攪拌しながら加え、さらに25%水酸化ナトリウム水溶液を溶液のpHが5~7になるまで加えた。中和後、反応液を希釈した水を冷暗所に氷冷して1時間放置し、上澄み液をデカンテーションで除去した後、水500mlを加えて激しく攪拌して残存物を溶解した。溶液が均一な淡褐色の透明液体になってから、あらかじめ粉砕しておいた六フッ化リン酸カリウム9.8gを加え、そのまま1時間攪拌した後、析出した白色の結晶をろ別した。得られた結晶を水1lで洗浄し、さらに結晶をエタノールを用いて再結晶して精製して24時間風乾した後、40℃で真空乾燥して目的とする六フッ化リン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム17.4g(収率69.9%)を得た。得られた六フッ化リン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウムは白色~乳白色の粉末であり、融点は118~121℃であった。得られた生成物の元素分析の結果を表1に示す。

【0031】表1

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
C	50.12	50.00
H	3.58	3.60
S	6.35	6.36

【0032】実施例2: 実施例1と同様な方法で、六フッ化リン酸カリウム9.8gの代わりに六フッ化アンチモン酸カリウム14.5gを用いることにより、目的とする六フッ化アンチモン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウム17.9g(収率61.1%)を得た。得られた六フッ化アンチモン酸(3-トリフルオロメチルフェニル)ジ(4-トルイル)スルホニウムは白色~乳白色の粉末であり、融点は110~113℃であった。得られた生成物の元素分析の結果を表2に示す。

【0033】表2

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
C	42.43	42.38
H	3.05	3.05
S	5.41	5.39

【0034】樹脂組成物の実施例

実施例3、4: 表3に示す配合組成(数値は重量部である)に従って樹脂組成物を配合し、混合溶解した。なお表3に示した配合組成物は、あらかじめ実施例1および2で合成した光カチオン重合開始剤の2重量部をそれぞれアブチロラクトン2重量部に溶解し、これにカチオ

ン重合性化合物を配合して加熱溶解することにより調製した。これら配合組成物の硬化膜は、表3に従って調製した配合組成物をアルミテストパネル上に5 $\mu$ の厚さに塗布したのち、高圧水銀灯(80W/cm)で8cmの距離から紫外線を照射して得た。このようにして得られた硬化膜について、指触乾燥性、透明性、保存安定性および硬化塗膜の光沢を下記のようにして試験した。試験結果を表3に併せて示す。

【0035】指触乾燥性：指やガーゼ等で触れてみたときに、表面に傷がつかなくなるまでの紫外線照射量をmJ/cm<sup>2</sup>で表示した。

【0036】透明性：配合物を試験管等の透明な容器に入れて目視で判定した。

○・・・濁りや沈殿物がない。

【0037】保存安定性：樹脂組成物を40℃で3ヶ月間保存し、安定性を調査した。

○・・・粘度に変化がなく、結晶化物が発生しない。

【0038】光沢：指触乾燥するまで紫外線を照射した後、硬化塗膜の表面を目視で判定した。

○・・・光沢が良好である。

【0039】

表3

	実施例	
	3	4
実施例1で得た生成物	2	
実施例2で得た生成物		2
$\gamma$ -ブチロラクトン	2	2
セロキサイド2021 *1	80	80
EHPE-3150 *2	20	20
指触乾燥性	65	25
透明性	○	○
保存安定性	○	○
光沢	○	○

【0040】注)

\*1：ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂

\*2：ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂

【0041】実施例5、6、比較例1

表4に示す配合組成(数値は重量部である)に従って樹脂組成物を配合し、混合溶解した。なお表4に示した配合組成物は、あらかじめ光カチオン重合開始剤の3重量部をそれぞれ $\gamma$ -ブチロラクトン3重量部に溶解し、これにカチオン重合性化合物を配合して加熱溶解することにより調製した。これら配合組成物の硬化膜は、表4に従って調製した配合組成物を70mm×60mmにカットしたPETフィルムにバーコーターで塗布し、高圧水

銀灯(80W/cm)で8cmの距離から紫外線を照射量100mJ/cm<sup>2</sup>で照射して硬化した。硬化後、硬化膜のついたPETフィルムを十分に気密性を確認した100mlのガラス製バイアルびんになるべく膜面が重なり合わないように入れ、密封した後、110℃電気炉中で加熱した。冷却後、バイアルびん中のガスを1ml採取し、ガスクロマトグラフでベンゼンを定量した。なおベンゼンの定量にあたってはある一定量の濃度のベンゼンをガスクロマトグラフで分析し、ベンゼンの濃度を検量線で求めた後、ベンゼンの検出量を硬化膜1m<sup>2</sup>あたりのmgで表示した。試験結果を表4に併せて示す。

【0042】

表4

	実施例		比較例
	5	6	1
実施例1で得た生成物	3		
実施例2で得た生成物		3	
トリアリルスルホニウム化合物 *3			3
$\gamma$ -ブチロラクトン	3	3	3
UVR-6110 *4	50	50	50
UVR-6128 *5	50	50	50
硬化膜の重量(mg)	65.2	68.9	63.2
開始剤の含有量(mg)	1.85	1.95	1.79
塗布面積(cm <sup>2</sup> )	42	42	42
ベンゼンの検出量(mg/m <sup>2</sup> )	検出せず	検出せず	0.6

【0043】注)

\*3：六フッ化リン酸(4-フェニルチオフェニル)ジ

フェニルスルホニウム

\*4：ユニオンカーバイド社製、脂環式エポキシ樹脂

\* 5 : ユニオンカーバイド社製、脂環式エポキシ樹脂  
 【0044】なお表4における比較例1でトリアリルスルホニウム化合物として使用した六フッ化リン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムは、実施例1と同様な方法で、トリフルオロメチルベンゼン7.2gの代わりにジフェニルスルフィド9.2gを用い、4,4'-ジメチルジフェニルスルホキシド11.4gの代わりにジフェニルスルホキシド10.0gを用いることにより、目的とする六フッ化リン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウム20.5g(収率80.4%)を得た。得られた六フッ化リン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムは白色〜乳白色の粉末であり、融点は116〜118℃であった。得られた生成物の元素分析の結果を表5に示す。

【0045】表5

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
C	55.86	55.79
H	3.78	3.72
S	12.38	12.42

【0046】

【発明の効果】本発明で得られるトリアリルスルホニウム塩は、カチオン重合性物質の光重合を行う際に光カチオン重合開始剤として使用することが可能である。また本発明で得られるトリアリルスルホニウム塩を配合した光硬化性樹脂組成物は保存安定性に優れ、活性エネルギー線を照射することにより光硬化することが可能である。また、本発明の樹脂組成物から光照射して得られる硬化膜は、さらに加熱処理を施しても硬化物の光カチオン重合開始剤成分から有害物であるベンゼンを発生することがない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AB40 AB49  
 4J005 AA07 BB01 BB02  
 4J011 QA08 QA09 QA19 QA20 QA34  
 SA62 SA63 SA64 SA72 SA74  
 SA78 SA83 SA84 SA85 SA87  
 UA01 UA02 UA08 VA01 WA01  
 WA02 WA06 WA07  
 4J036 AD08 AD09 AF06 AJ01 AJ09  
 AJ10 AJ16 GA03 GA23 HA01  
 HA02 HA03 JA01 JA06 JA07  
 JA09 JA11